

28.10.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年12月17日
Date of Application:

REC'D 23 DEC 2004

WIPO

PCT

出願番号 特願2003-419074
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-419074]

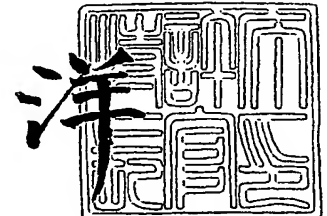
出願人 富士写真フイルム株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 31-3845
【提出日】 平成15年12月17日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G02B 1/00
G02F 1/13

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
【氏名】 伊藤 洋士

【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100105647
【弁理士】
【氏名又は名称】 小栗 昌平
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100105474
【弁理士】
【氏名又は名称】 本多 弘徳
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100108589
【弁理士】
【氏名又は名称】 市川 利光
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100115107
【弁理士】
【氏名又は名称】 高松 猛
【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】
【識別番号】 100090343
【弁理士】
【氏名又は名称】 栗宇 百合子
【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 092740
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0003489

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

ロール状の長尺光学補償フィルムであって、該光学補償フィルムの波長 546 nm における $R_e(0^\circ)$ 、 $R_e(40^\circ)$ 、 $R_e(-40^\circ)$ 値がそれぞれ 30 ± 10 nm、 50 ± 10 nm、 115 ± 10 nm の範囲にあることを特徴とする光学補償フィルム。

ここで $R_e(0^\circ)$ 、 $R_e(40^\circ)$ 、 $R_e(-40^\circ)$ は、該光学補償フィルムの長手方向に対して、面内屈折率が小さくなる方向に 45° となる方向と法線を含む平面内で、法線方向、法線から該 45° の方向に 40° 傾いた方向、法線から逆に 40° 傾いた方向から測定した該光学補償フィルムのレターデーション値を表す。

【請求項 2】

光学補償フィルムが、透明支持体および液晶化合物の配向を固定した光学異方層を有することを特徴とする請求項 1 に記載の該光学補償フィルム。

【請求項 3】

透明支持体が面内に遅相軸を有し、該透明支持体の遅相軸方向と光学異方性層の液晶化合物の分子対称軸を支持体面内に正射影した方向とが、直交でも、平行でもない関係で交差することを特徴とする請求項 2 に記載の光学補償フィルム。

【請求項 4】

請求項 1 乃至 3 に記載の光学補償フィルムが、偏光膜とロール to ロールで貼合されることを特徴とする楕円偏光板の製造方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の製造方法により作製されることを特徴とする楕円偏光板。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の楕円偏光板を配置した液晶表示装置。

【請求項 7】

液晶セルの配向方式が OCB、もしくは HAN モードであることを特徴とする請求項 6 に記載の液晶表示装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光学補償フィルム、楕円偏光板および液晶表示装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学補償フィルム、特に、支持体上に液晶化合物を配向固定した光学異方性層を有する光学補償フィルムおよびそれを用いた楕円偏光板および液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶化合物を高度に配向固定した光学フィルムは、液晶表示装置の光学補償フィルム、輝度向上フィルム、投射型表示装置の光学補償フィルム等、近年になって様々な用途に展開されつつあり、中でも液晶表示装置の光学補償フィルムとしての発展は目覚ましいものがある。通常、液晶表示装置は、偏光板と液晶セルとを備える。現在主流であるTNモードのTF-T液晶表示装置においては、光学補償フィルムを偏光板と液晶セルの間に挿入し、表示品位の高い液晶表示装置を実現している。しかし、この構成では、液晶表示装置自体の厚みが厚くなり、薄型化の要請に充分に応えることができない。

【0003】

これに対し、偏光膜の片面に位相差フィルム、他方の面に保護フィルムを有する楕円偏光板を用いることで、液晶表示装置を厚くすることなく、正面コントラストを高くすることができるとの記載がある（例えば、特許文献1参照）。ところが、前記構成のこの発明の位相差フィルム（光学補償フィルム）では、十分な視野角改良効果が得られず、液晶表示装置の表示品位は低下してしまうという問題があった。

現在では、透明支持体上にディスコティック（円盤状）化合物から形成された光学異方性層を塗設した光学補償フィルムを、直接偏光板の保護フィルムとして用いることで、液晶表示装置を厚くすることなく、視野角に関する問題を解決している（例えば、特許文献2および3参照）。

【0004】

従来、現在主流のTN方式の液晶表示装置用に、光学補償フィルムが開発されていたが、近年、液晶テレビの需要が増加するにつれ、動画に尾引き現象が生じるなど、応答速度に問題があることが指摘されつつある。そこで、例えば特許文献4および5に記載の発明では、OCB方式の液晶表示装置に、液晶化合物からなる層を有する光学補償フィルムを適用することで、応答速度の問題を解決している。しかし、液晶テレビ用途には、高いコントラストを維持し、視角によるコントラスト低下を無くすことが要求されており、従来知られている光学パラメーターを制御しただけでは、良好な正面コントラストを得ることは困難であった。

【特許文献1】 特開平1-68940号公報

【特許文献2】 特開平7-191217号公報

【特許文献3】 欧州特許0911656A2号明細書

【特許文献4】 特開平9-211444号公報

【特許文献5】 特開平11-316378号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、液晶表示装置、特に応答速度が早く動画適性のあるOCB及びHAN方式液晶表示装置に対して優れた光学補償機能を有する光学補償フィルムを提供することを課題とする。また、本発明は、偏光機能を有するとともに、液晶表示装置、特に応答速度が早く動画適性のあるOCB及びHAN方式液晶表示装置に対して優れた光学補償機能を有し、さらに液晶表示装置の薄型化にも寄与し得る楕円偏光板を提供することを課題とする。また、本発明は、表示品位の高い画像を表示し得る液晶表示装置、特に応答速度が早く動画適性のあるOCB及びHAN方式液晶表示装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記課題は、以下の手段により達成された。

[1] ロール状の長尺光学補償フィルムであって、該光学補償フィルムの波長546nmにおける $Re(0^\circ)$ 、 $Re(40^\circ)$ 、 $Re(-40^\circ)$ 値がそれぞれ 30 ± 10 nm、 50 ± 10 nm、 115 ± 10 nmの範囲にあることを特徴とする光学補償フィルム。

ここで $Re(0^\circ)$ 、 $Re(40^\circ)$ 、 $Re(-40^\circ)$ は、該光学補償フィルムの長手方向に対して、面内屈折率が小さくなる方向に 45° となる方向と法線を含む平面内で、法線方向、法線から該 45° の方向に 40° 傾いた方向、法線から逆に 40° 傾いた方向から測定した該光学補償フィルムのレタデーション値を表す。

[2] 光学補償フィルムが、透明支持体および液晶化合物の配向を固定した光学異方層を有する上記[1]に記載の該光学補償フィルム。

[3] 透明支持体が面内に遅相軸を有し、該透明支持体の遅相軸方向と光学異方性層の液晶化合物の分子対称軸を支持体面内に正射影した方向とが、直交でも、平行でもない関係で交差することを特徴とする上記[2]に記載の光学補償フィルム。

[4] 上記[1]乃至[3]に記載の光学補償フィルムが、偏光膜とロール to ロールで貼合される楕円偏光板の製造方法。

[5] 上記[4]に記載の製造方法により作製されることを特徴とする楕円偏光板。

[6] 上記[5]に記載の楕円偏光板を配置した液晶表示装置。

[7] 液晶セルの配向方式がOCB、もしくはHANモードであることを特徴とする上記[6]に記載の液晶表示装置。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、応答速度が早く動画適性のあるOCB及びHAN方式液晶表示装置に対して優れた光学補償機能を有する光学補償フィルムを提供できると共に、これを用いた楕円偏光板、OCB及びHAN方式液晶表示装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明について詳細に説明する。

【光学補償フィルムの特性】

OCB、およびHAN方式に代表される複屈折モードの液晶表示装置は、液晶セル内部での液晶分子の配列が非常に複雑であり、視野角補償に最適な光学補償フィルムを、従来のような屈折率楕円体では表すことができない。本発明者は、鋭意研究の末、光学補償フィルムの様々な視角におけるレタデーション値と、液晶表示装置のコントラスト視野角に相関のあることを見出した。

更に本発明者らは、該光学補償フィルムを偏光板一体型態様にする場合には、ロール状の長尺光学補償フィルムにおいて、長手方向に対して、面内屈折率が小さくなる方向に 45° となる方向と法線を含む平面内で、法線方向、法線から該 45° の方向に 40° 傾いた方向、法線から逆に 40° 傾いた方向から測定した該光学補償フィルムのレタデーション値と液晶表示装置の視野角とが非常によく相関することをつきとめた。

すなわち、本発明の光学補償フィルムは、液晶表示装置、特にOCB、およびHAN方式の液晶表示装置の視野角を改良するものであり、エリプソメータで測定した波長546nmにおける $Re(0^\circ)$ 、 $Re(40^\circ)$ 、 $Re(-40^\circ)$ の値がそれぞれ 30 ± 10 nm、 50 ± 10 nm、 115 ± 10 nmの範囲にある。より好ましくは、 30 ± 5 nm、 50 ± 5 nm、 115 ± 5 nmの範囲である。

ここで $Re(0^\circ)$ 、 $Re(40^\circ)$ 、 $Re(-40^\circ)$ は、該光学補償フィルムの長手方向に対して、面内屈折率が小さくなる方向に 45° となる方向と法線を含む平面内で、法線方向、法線から該 45° の方向に 40° 傾いた方向、法線から逆に 40° 傾いた方向から測定した該光学補償フィルムのレタデーション値を表す。

また、本発明の光学補償フィルムは、どの方向からレタデーション値を測定しても、ゼ

ロになる方向は存在せず、光軸を持たないことが好ましい。

【0009】

以下、本発明の光学補償フィルムの各構成部材について詳細に説明する。

(支持体)

本発明に用いる支持体は、透明であることが好ましく、具体的には光透過率が80%以上である透明なポリマーフィルムが好ましい。支持体として使用可能なポリマーフィルムとしては、セルロースエステル（例、セルロースアセテート、セルロースジアセテート）、ノルボルネン系ポリマーおよびポリメチルメタクリレート等からなるポリマーフィルムが挙げられ、市販のポリマー（ノルボルネン系ポリマーでは、アートンおよびゼオネックス（いずれも商品名））を用いてもよい。中でもセルロースエステルからなるフィルムが好ましく、セルロースの低級脂肪酸エステルからなるフィルムがさらに好ましい。低級脂肪酸とは、炭素原子数が6以下の脂肪酸を意味し、特に、炭素原子数が2（セルロースアセテート）、3（セルロースプロピオネート）または4（セルロースブチレート）が好ましい。特に好ましくは、セルロースアセテートからなるフィルムである。セルロースアセテートプロピオネートやセルロースアセテートブチレートのような混合脂肪酸エステルを用いることもできる。

【0010】

なお、従来知られているポリカーボネートやポリスルホンのような複屈折の発現しやすいポリマーであっても、国際公開WO00/26705号明細書に記載のように、分子を修飾することで複屈折の発現性を制御すれば、本発明において支持体として用いることもできる。

【0011】

本発明の光学補償フィルムを、偏光板の保護フィルムまたは位相差フィルムとして使用する場合は、ポリマーフィルムとしては、酢化度が55.0～62.5%であるセルロースアセテートを使用することが好ましい。酢化度は、57.0～62.0%であることがさらに好ましい。ここで、酢化度とは、セルロース単位質量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM:D-817-91（セルロースアセテート等の試験法）におけるアセチル化度の測定および計算によって求められる。

セルロースアセテートの粘度平均重合度（DP）は、250以上であることが好ましく、290以上であることがさらに好ましい。また、セルロースアセテートは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる M_w/M_n （ M_w は質量平均分子量、 M_n は数平均分子量）の分子量分布が狭いことが好ましい。具体的な M_w/M_n の値としては、1.0～4.0であることが好ましく、1.0～1.65であることがさらに好ましく、1.0～1.6であることが最も好ましい。

【0012】

セルロースアセテートでは、セルロースの2位、3位および6位のヒドロキシルが均等に置換されるのではなく、6位の置換度が小さくなる傾向がある。支持体として用いるポリマーフィルムでは、セルロースの6位置換度が、2位、3位に比べて同程度または多い方が好ましい。2位、3位および6位の置換度の合計に対する6位の置換度の割合は、30～40%であることが好ましく、31～40%であることがさらに好ましく、32～40%であることが最も好ましい。6位の置換度は0.88以上であることが好ましい。なお、各位置の置換度は、NMRによって測定することできる。

6位置換度が高いセルロースアセテートは、特開平11-5851号公報の段落番号[0043]～[0044]に記載の[合成例1]、段落番号[0048]～[0049]に記載の[合成例2]、そして段落番号[0051]～[0052]に記載の[合成例3]の方法を参照して合成することができる。

【0013】

支持体のReレータージェン値およびRthレータージェン値は、それぞれ、下記式（I）および（II）で定義される。

$$(I) \quad Re = (n_x - n_y) \times d$$

$$(II) \quad R_{th} = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d$$

式 (I) および (II) において、 n_x はフィルム面内の遅相軸方向 (屈折率が最大となる方向) の屈折率; n_y は、フィルム面内の進相軸方向 (屈折率が最小となる方向) の屈折率; n_z は、フィルムの厚み方向の屈折率; d は単位を nm とするフィルムの厚さである。

【0014】

本発明に用いる支持体の R_{th} レターデーション値は、40 nm ~ 400 nm であるのが好ましく、 R_e レターデーション値は、0 ~ 200 nm であるのが好ましい。

本発明の面内に遅相軸を有する支持体の場合の R_e レターデーション値は、20 ~ 150 nm が好ましく、30 ~ 100 nm が更に好ましい。

支持体にセルロースアセテートフィルムを用いた本発明の光学補償フィルムを、液晶表示装置に二枚組み込む場合は、前記セルロースアセテートフィルムの R_{th} レターデーション値は、40 ~ 250 nm であることが好ましい。一方、支持体としてセルロースアセテートフィルムを用いた本発明の光学補償フィルムを、液晶表示装置に一枚組み込む場合は、前記セルロースアセテートフィルムの R_{th} レターデーション値は、150 ~ 400 nm であることが好ましい。

なお、セルロースアセテートフィルムの複屈折率 ($\Delta n: n_x - n_y$) は、0.00025 ~ 0.00088 であることが好ましい。また、セルロースアセテートフィルムの厚み方向の複屈折率 $\{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \}$ は、0.00088 ~ 0.005 であることが好ましい。

【0015】

支持体にセルロースアセテートフィルムを用いる場合は、レターデーション上昇剤をフィルム中に含有させることが好ましく、好ましい化合物例、およびその製造方法に関しては、特開 2000-154261 号公報、および特開 2000-111914 号公報に記載されている。

本発明において、支持体の厚さは 10 ~ 150 μm であることが好ましく、20 ~ 130 μm であることがより好ましく、40 ~ 100 μm であることが特に好ましい。

【0016】

(光学異方性層)

本発明の光学補償フィルムは、液晶化合物から形成された光学異方性層を少なくとも一層有する。前記光学異方性層は、支持体の表面に直接形成してもよいし、支持体上に配向膜を形成し、該配向膜上に形成してもよい。また、別の基材に形成した液晶化合物層を、粘着剤等を用いて、支持体上に転写することで、本発明の光学補償フィルムを作製することも可能である。

光学異方性層の形成に用いる液晶化合物としては、棒状液晶化合物およびディスコティック液晶化合物が挙げられる。棒状液晶化合物およびディスコティック液晶化合物は、高分子液晶でも低分子液晶でもよく、さらに、低分子液晶が架橋され液晶性を示さなくなったものも含まれる。

【0017】

(棒状液晶化合物)

本発明に使用可能な棒状液晶化合物としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。なお、棒状液晶化合物には、金属錯体も含まれる。また、棒状液晶化合物を繰り返し単位中に含む液晶ポリマーも用いることができる。言い換えると、棒状液晶化合物は、(液晶) ポリマーと結合しているもよい。

棒状液晶化合物については、季刊化学総説第 22 巻液晶の化学 (1994) 日本化学会編の第 4 章、第 7 章および第 11 章、および液晶デバイスハンドブック日本学術振興会第

142 委員会編の第3章に記載がある。

【0018】

本発明に用いる棒状液晶化合物の複屈折率は、0.001～0.7の範囲にあることが好ましい。

棒状液晶化合物は、その配向状態を固定するために、重合性基を有することが好ましい。重合性基は、不飽和重合性基またはエポキシ基が好ましく、不飽和重合性基がさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基が最も好ましい。

【0019】

(ディスコティック液晶化合物)

ディスコティック液晶化合物には、C. Destradeらの研究報告、Mol. Cryst. 71巻、111頁(1981年)に記載されているベンゼン誘導体、C. Destradeらの研究報告、Mol. Cryst. 122巻、141頁(1985年)、Physics Lett, A, 78巻、82頁(1990)に記載されているトルキセン誘導体、B. Kohneらの研究報告、Angew. Chem. 96巻、70頁(1984年)に記載されたシクロヘキサン誘導体およびJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Commun., 1794頁(1985年)、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁(1994年)に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルが含まれる。

【0020】

前記ディスコティック液晶化合物には、分子中心の母核に対して、直鎖のアルキル基、アルコキシ基または置換ベンゾイルオキシ基が母核の側鎖として放射線状に置換した構造の、液晶性を示す化合物も含まれる。分子または分子の集合体が、回転対称性を有し、一定の配向を付与できる化合物であることが好ましい。

【0021】

ディスコティック液晶化合物から光学異方性層を形成した場合、最終的に光学異方性層に含まれる化合物は、もはや液晶性を示す必要はない。例えば、低分子のディスコティック液晶化合物が熱または光で反応する基を有しており、熱または光によって該基が反応して、重合または架橋し、高分子量化することによって光学異方性層が形成される場合などは、光学異方性層中に含まれる化合物は、もはや液晶性を失っていてもよい。ディスコティック液晶化合物の好ましい例は、特開平8-50206号公報に記載されている。また、ディスコティック液晶化合物の重合については、特開平8-27284号公報に記載がある。

【0022】

ディスコティック液晶化合物を重合により固定するためには、ディスコティック液晶化合物の円盤状コアに、置換基として重合性基を結合させる必要がある。ただし、円盤状コアに重合性基を直結させると、重合反応において配向状態を保つことが困難になる。そこで、円盤状コアと重合性基との間に、連結基を導入する。従って、重合性基を有するディスコティック液晶化合物は、下記式(III)で表わされる化合物であることが好ましい。

【0023】

式(III)

$D(-L-Q)_n$

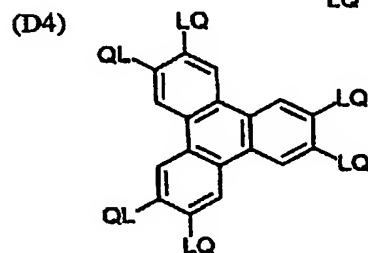
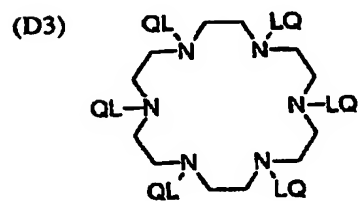
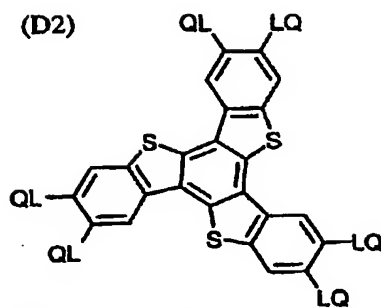
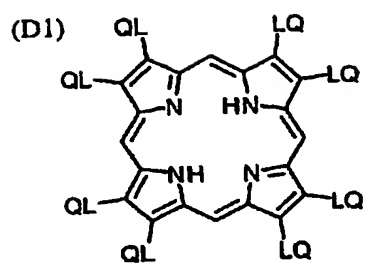
式中、Dは円盤状コアであり、Lは二価の連結基であり、Qは重合性基であり、nは4～12の整数である。

【0024】

円盤状コア(D)の例を以下に示す。以下の各例において、LQ(またはQL)は、二価の連結基(L)と重合性基(Q)との組み合わせを意味する。

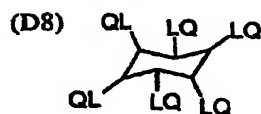
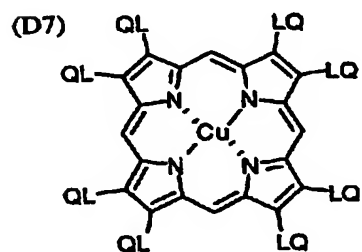
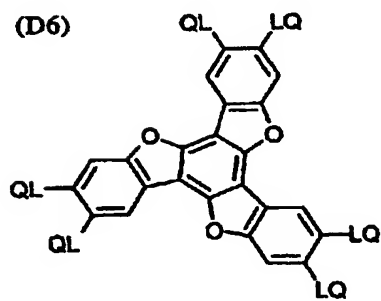
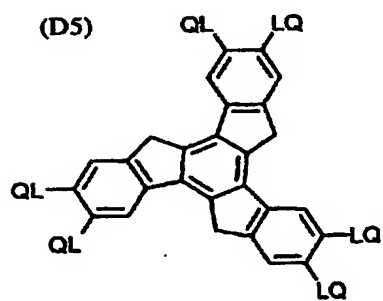
【0025】

【化1】



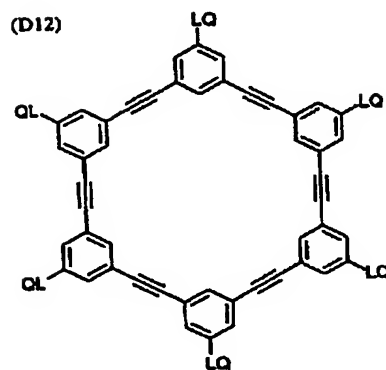
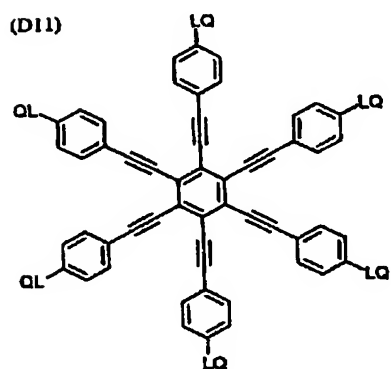
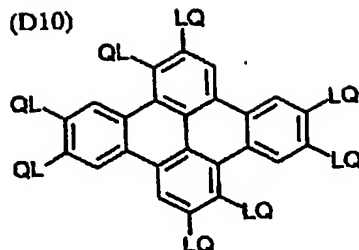
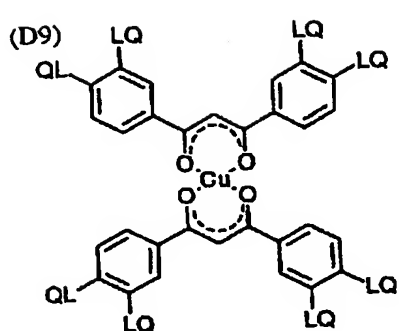
【0026】

【化2】



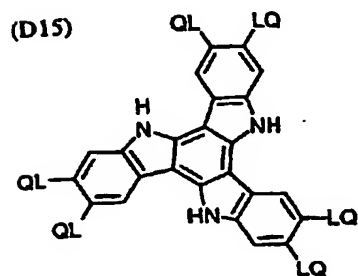
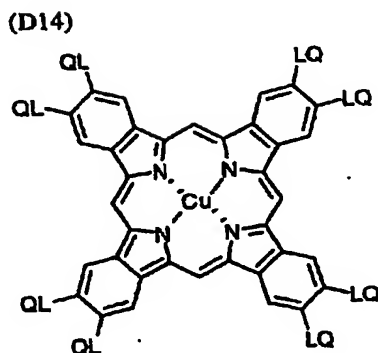
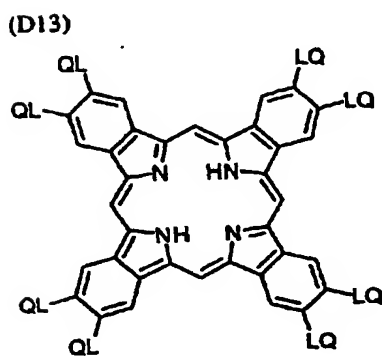
【0027】

【化3】



【0028】

【化4】



【0029】

式 (I I I) において、二価の連結基 (L) は、アルキレン基、アルケニレン基、アリ

ーレン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ およびそれらの組み合わせからなる群より選ばれる二価の連結基であることが好ましい。二価の連結基 (L) は、アルキレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ および $-\text{S}-$ からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基であることがさらに好ましい。二価の連結基 (L) は、アルキレン基、アリーレン基、 $-\text{CO}-$ および $-\text{O}-$ からなる群より選ばれる二価の基を少なくとも二つ組み合わせた二価の連結基であることが最も好ましい。前記アルキレン基の炭素原子数は、1~12であることが好ましい。前記アルケニレン基の炭素原子数は、2~12であることが好ましい。前記アリーレン基の炭素原子数は、6~10であることが好ましい。

【0030】

二価の連結基 (L) の例を以下に示す。左側が円盤状コア (D) に結合し、右側が重合性基 (Q) に結合する。ALはアルキレン基またはアルケニレン基、ARはアリーレン基を意味する。なお、アルキレン基、アルケニレン基およびアリーレン基は、置換基 (例、アルキル基) を有していてもよい。

L1: $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-$
 L2: $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-$
 L3: $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{AL}-$
 L4: $-\text{AL}-\text{CO}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$
 L5: $-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-$
 L6: $-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-$
 L7: $-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$
 L8: $-\text{CO}-\text{NH}-\text{AL}-$
 L9: $-\text{NH}-\text{AL}-\text{O}-$
 L10: $-\text{NH}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$

【0031】

L11: $-\text{O}-\text{AL}-$
 L12: $-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-$
 L13: $-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$
 L14: $-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{AL}-$
 L15: $-\text{O}-\text{AL}-\text{S}-\text{AL}-$
 L16: $-\text{O}-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{CO}-$
 L17: $-\text{O}-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$
 L18: $-\text{O}-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$
 L19: $-\text{O}-\text{CO}-\text{AR}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$
 L20: $-\text{S}-\text{AL}-$
 L21: $-\text{S}-\text{AL}-\text{O}-$
 L22: $-\text{S}-\text{AL}-\text{O}-\text{CO}-$
 L23: $-\text{S}-\text{AL}-\text{S}-\text{AL}-$
 L24: $-\text{S}-\text{AR}-\text{AL}-$

【0032】

式 (III) の重合性基 (Q) は、重合反応の種類に応じて決定する。重合性基 (Q) は、不飽和重合性基またはエポキシ基であることが好ましく、不飽和重合性基であることがさらに好ましく、エチレン性不飽和重合性基であることが最も好ましい。

式 (III) において、nは4~12の整数である。具体的な数字は、円盤状コア (D) の種類に応じて決定される。なお、複数のLとQの組み合わせは、異なってもよいが、同一であることが好ましい。

【0033】

液晶化合物の配向としては、一般的にハイブリッド配向、ホメオトロピック配向、ホモジニアス配向、ツイスト配向等があるが、本発明においては、ハイブリッド配向が好ましい。

ハイブリッド配向では、液晶化合物の分子対称軸と支持体の面との角度が、光学異方性層の深さ方向でかつ支持体の面からの距離の増加と共に増加または減少している。角度は、距離の増加と共に減少することが好ましい。角度の変化としては、連続的増加、連続的減少、間欠的増加、間欠的減少、連続的増加と連続的減少を含む変化、あるいは、増加および減少を含む間欠的变化が可能である。間欠的变化は、厚さ方向の途中で傾斜角が変化しない領域を含んでいる。

角度は、角度が変化しない領域を含んでいても、全体として増加または減少していればよい。さらに、角度は連続的に変化することが好ましい。

【0034】

前記光学異方性層中の液晶化合物の分子対称軸の平均方向は、支持体の長手方向（すなわち、支持体の進相軸方向）に対して $43^{\circ} \sim 47^{\circ}$ であることが好ましい。

液晶化合物の分子対称軸の平均方向は、一般に液晶化合物もしくは配向膜の材料を選択することにより、またはラビング処理方法を選択することにより、調整することができる。本発明の好ましい実施態様である、支持体の遅相軸方向と液晶化合物層の分子対称軸方向が互いに直交でも平行でもない光学補償フィルムの場合、支持体の遅相軸と異なる方向にラビング処理をすることで、液晶化合物層の分子対称軸は、いかようにも簡便に調整することが出来る。本発明において、支持体の遅相軸と液晶化合物層の分子対称軸のなす角度は、好ましくは $44 \sim 46^{\circ}$ である。

また、表面側（空気側）の液晶化合物の分子対称軸方向は、一般に、液晶化合物または液晶化合物と共に使用する添加剤の種類を選択することにより調整することができる。液晶化合物と共に使用する添加剤の例としては、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマーおよびポリマーなどを挙げることができる。分子対称軸の配向方向の変化の程度も、上記と同様に、液晶化合物と添加剤との選択により調整できる。特に界面活性剤に関しては、上述の塗布液の表面張力制御と両立することが好ましい。

【0035】

液晶化合物と共に使用する可塑剤、界面活性剤および重合性モノマーは、ディスコティック液晶化合物と相溶性を有し、液晶化合物の傾斜角の変化を与えられるか、あるいは配向を阻害しないことが好ましい。重合性モノマー（例、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基およびメタクリロイル基を有する化合物）が好ましい。上記化合物の添加量は、液晶化合物に対して一般に $1 \sim 50$ 質量%の範囲にあり、 $5 \sim 30$ 質量%の範囲にあることが好ましい。なお、重合性の反応性官能基数が4以上のモノマーを混合して用いると、配向膜と光学異方性層間の密着性を高めることが出来る。

【0036】

液晶化合物としてディスコティック液晶化合物を用いる場合には、ディスコティック液晶化合物とある程度の相溶性を有し、ディスコティック液晶化合物に傾斜角の変化を与えられるポリマーを用いるのが好ましい。

ポリマーの例としては、セルロースエステルを挙げることができる。セルロースエステルの好ましい例としては、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロースおよびセルロースアセテートブチレートを挙げることができる。ディスコティック液晶化合物の配向を阻害しないように、上記ポリマーの添加量は、ディスコティック液晶化合物に対して $0.1 \sim 10$ 質量%の範囲にあることが好ましく、 $0.1 \sim 8$ 質量%の範囲にあることがより好ましく、 $0.1 \sim 5$ 質量%の範囲にあることがさらに好ましい。

ディスコティック液晶化合物のディスコティックネマティック液晶相—固相転移温度は、 $70 \sim 300^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $70 \sim 170^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。

【0037】

本発明において、光学異方性層の厚さは、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが最も好ましい。

【0038】

(配向膜)

本発明の光学補償フィルムは、支持体と光学異方性層との間に配向膜を有しているのが好ましい。

本発明において、前記配向膜は、架橋されたポリマーからなる層であるのが好ましい。配向膜に使用されるポリマーは、それ自体架橋可能なポリマーであっても、架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができる。上記配向膜は、官能基を有するポリマーあるいはポリマーに官能基を導入したものを、光、熱またはPH変化等により、ポリマー間で反応させて形成する；または、反応活性の高い化合物である架橋剤を用いてポリマー間に架橋剤に由来する結合基を導入して、ポリマー間を架橋することにより形成する；ことができる。

【0039】

架橋されたポリマーからなる配向膜は、通常、上記ポリマーまたはポリマーと架橋剤との混合物を含む塗布液を、支持体上に塗布した後、加熱等を行なうことにより形成することができる。

後述のラビング工程において、配向膜の発塵を抑制するために、架橋度を上げておくことが好ましい。前記塗布液中に添加する架橋剤の量 (Mb) に対して、架橋後に残存している架橋剤の量 (Ma) の比率 (Ma/Mb) を1から引いた値 ($1 - (Ma/Mb)$) を架橋度と定義した場合、架橋度は50%~100%が好ましく、65%~100%が更に好ましく、75%~100%が最も好ましい。

【0040】

本発明において、前記配向膜に使用されるポリマーは、それ自体架橋可能なポリマーあるいは架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができる。勿論双方の機能を有するポリマーを使用することもできる。上記ポリマーの例としては、ポリメチルメタクリレート、アクリル酸/メタクリル酸共重合体、スチレン/マレインイミド共重合体、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコール、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、スチレン/ビニルトルエン共重合体、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、酢酸ビニル/塩化ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリカーボネート等のポリマーおよびシランカップリング剤等の化合物を挙げることができる。好ましいポリマーの例としては、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーであり、さらにゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールが好ましく、特にポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールを挙げることができる。

【0041】

上記ポリマーの中で、ポリビニルアルコールまたは変性ポリビニルアルコールが好ましい。

ポリビニルアルコールとしては、例えば鹸化度70~100%のものがあり、一般には鹸化度80~100%のものが好ましく、鹸化度82~98%のものがより好ましい。重合度としては、100~3000のも範囲が好ましい。

変性ポリビニルアルコールとしては、共重合変性したもの(変性基として、例えば、 COONa 、 $\text{Si}(\text{OX})_3$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}$ 、 SO_3Na 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 等が導入される)、連鎖移動により変性したもの(変性基として、例えば、 COONa 、 SH 、 $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ 等が導入されている)、ブロック重合による変性をしたもの(変性基として、例えば、 COOH 、 CONH_2 、 COOR 、 C_6H_5 等が導入される)等のポリビニルアルコールの変性物を挙げることができる。重合度としては、100~3000の範囲が好ましい。これらの中で、鹸化度80~100%の未変性もしくは変性ポリビニルアルコールが好ましく、より好ましくは鹸化度85~95%の未変性ないしアルキルチオ変性ポリビニルアルコールである。

【0042】

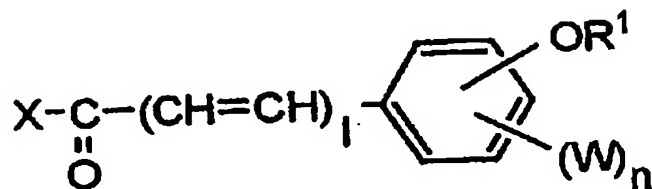
配向膜に用いる変性ポリビニルアルコールとして、下記一般式(1)で表わされる化合

物とポリビニルアルコールとの反応物が好ましい。

一般式 (1) :

【0043】

【化5】



【0044】

(但し、 R^1 は無置換のアルキル基、またはアクリロリル基、メタクリロイル基もしくはエポキシ基で置換されたアルキル基を表わし、 W はハロゲン原子、アルキル基またはアルコキシ基を表わし、 X は活性エステル、酸無水物または酸ハロゲン化物を形成するために必要な原子群を表わし、 l は0または1を表わし、 n は0~4の整数を表わす。)

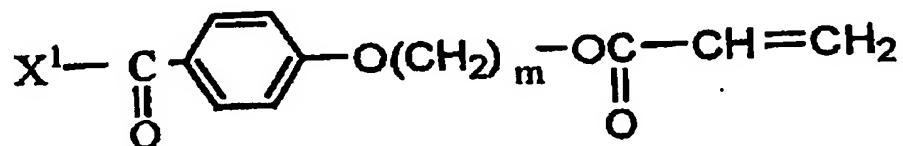
【0045】

また、配向膜に用いる変性ポリビニルアルコールとして、下記一般式 (2) で表わされる化合物とポリビニルアルコールとの反応物も好ましい。

一般式 (2) :

【0046】

【化6】



【0047】

(但し、 X^1 は活性エステル、酸無水物または酸ハロゲン化物を形成するために必要な原子群を表わし、 m は2~24の整数を表わす。)

【0048】

前記一般式 (1) および一般式 (2) により表される化合物と反応させるために用いられるポリビニルアルコールとしては、上記変性されていないポリビニルアルコールおよび上記共重合変性したもの、即ち連鎖移動により変性したもの、ブロック重合による変性したもの等のポリビニルアルコールの変性物を挙げることができる。上記特定の変性ポリビニルアルコールの好ましい例としては、特開平8-338913号公報に詳しく記載されている。

配向膜にポリビニルアルコール等の親水性ポリマーを使用する場合、硬膜度の観点から、含水率を制御することが好ましく、0.4%~2.5%であることが好ましく、0.6%~1.6%であることが更に好ましい。含水率は、市販のカールフィッシャー法の水分率測定器で測定することができる。

なお、配向膜は、 $10\mu\text{m}$ 以下の膜厚であるのが好ましい。

【0049】

次に、本発明の好ましい光学補償フィルムを連続的に製造する方法について説明する。

[ロール状光学補償フィルムの製造方法]

本発明のロール状光学補償フィルムの製造方法は、下記(1)～(4)の工程：

(1) 長手方向に搬送される長尺状の支持体の表面または該支持体上に形成された配向膜の表面に、ラビングローラによりラビング処理を施す工程；

(2) 液晶性化合物を含む塗布液を前記ラビング処理面に塗布する工程；

(3) 塗布された塗布液を乾燥すると同時にまたは乾燥した後に、液晶転移温度以上の温度で前記液晶化合物を配向させ、その配向を固定して光学異方性層を作製する工程；
および

(4) 前記光学異方性層が形成された長尺状の積層体を巻き取る工程；を連続して行う。

前記(3)の工程における液晶転移温度以上の温度で前記液晶化合物を配向させる間に、前記ラビング処理された方向以外の方向に吹く液晶化合物表面の膜面風速が、下記数式(1)を満たすことが好ましい。最も好ましくは、 V が0乃至 $2.5 \times 10^{-3} \times \eta$ である。

【0050】

数式(1)

$$0 < V < 5.0 \times 10^{-3} \times \eta$$

(式中、 V は液晶化合物表面の膜面風速($\text{m}/\text{s e c}$)、 η は液晶化合物の配向温度での液晶化合物層の粘度(c p))

【0051】

本発明の製造方法によれば、液晶化合物の分子対称軸の透明支持体面への正射影の平均方向、即ち、前記光学異方性層の分子対称軸の平均方向と、支持体の面内進相軸、即ち、支持体の長手方向とが異なり、更に該分子対称軸の平均方向とラビング方向の間の角度が、実質的に 0° 、好ましくは $-2^\circ \sim 2^\circ$ 、更に好ましくは $-1^\circ \sim 1^\circ$ である光学補償フィルムを連続的に安定に製造することができ、大量生産に適する。

O C Bモードの液晶表示装置に本発明の光学補償フィルムを適用する場合、偏光膜とロール t o ロールで貼合して楕円偏光板を作製することが好ましく、該分子対称軸の平均方向と支持体の面内進相軸、即ち、支持体の長手方向との角度が、実質的に 45° であることが好ましい。

【0052】

本発明の製造方法には、

1) 上記(2)の工程において、液晶化合物として架橋性官能基を有する重合性液晶化合物を用い、上記(3)の工程において、連続的に塗布層を光照射して重合性液晶化合物を重合により硬化させて配向状態に固定し、その後、連続的に上記(4)の工程を行なってもよく；および/または

2) 上記(1)の工程において、前記支持体又は配向膜の表面を除塵しながら、ラビングローラでラビング処理し、および/または上記(2)の工程の前に、ラビング処理した前記支持体または前記配向膜の表面を除塵する工程を実施してもよく；および/または

3) 上記(4)の工程の前に、形成した光学異方性層の光学特性を連続的に測定することにより検査する検査工程を含んでもよい。

これらの各工程の詳細は、特開平9-73081号公報に記載されている。

【0053】

以下、各工程を説明する。

(1)の工程

前記(1)の工程では、長手方向に搬送される長尺状の支持体の表面または該支持体上に形成された配向膜の表面に、ラビングローラによりラビング処理を施す。

【0054】

前記(1)の工程に用いるラビングローラの直径は、ハンドリング適性、および布寿命の観点から、100mm～500mmであることが好ましく、200mm～400mmであることが更に好ましい。ラビングローラの幅は、搬送するフィルムの幅よりも広いことが必要であり、フィルム幅 $\times\sqrt{2}$ 以上であることが好ましい。ラビングローラの回転数は、発塵の観点から低く設定することが好ましく、液晶化合物の配向性にもよるが、100rpm～1000rpmであることが好ましく、250rpm～850rpmであることがさらに好ましい。

【0055】

ラビングロールの回転数を低くしても液晶化合物の配向性を維持するには、ラビング時の支持体または配向膜を加熱することが好ましい。加熱温度は、支持体または配向膜表面の膜面温度で、(素材の $T_g - 50^\circ\text{C}$)～(素材の $T_g + 50^\circ\text{C}$)であることが好ましい。ポリビニルアルコールからなる配向膜を使用する場合は、ラビングの環境湿度を制御することが好ましく、25℃の相対湿度として25%RH～70%RHであることが好ましく、30%RH～60%RHであることが更に好ましく、35%RH～55%RHであることが最も好ましい。

【0056】

支持体の搬送速度は、生産性の観点と液晶の配向性の観点から、10m/分～100m/分であることが好ましく、15m/分～80m/分であることが更に好ましい。搬送は、従来、フィルムの搬送に用いられる種々の装置を用いて行うことができ、特に搬送方式については制限されない。

【0057】

なお、配向膜は、前述のポリビニルアルコール等の素材を、水および/または有機溶媒等に溶解した塗布液を、支持体の表面に塗布して、乾燥することによって作製することができる。配向膜の作製は、上記一連の工程の前に行うことができ、搬送される長尺状の支持体の表面に配向膜を連続的に作製してもよい。

【0058】

(2)の工程

上記(2)の工程では、液晶性化合物を含む塗布液を前記ラビング処理面に塗布する。光学異方性層形成用の塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド(例、N,N-ジメチルホルムアミド)、スルホキシド(例、ジメチルスルホキシド)、ヘテロ環化合物(例、ピリジン)、炭化水素(例、ベンゼン、ヘキサン)、アルキルハライド(例、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエタン)、エステル(例、酢酸メチル、酢酸ブチル)、ケトン(例、アセトン、メチルエチルケトン)、エーテル(例、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン)が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

【0059】

均一性の高い光学異方性層を作製するためには、塗布液の表面張力は、25mN/m以下であることが好ましく、22mN/m以下であるのが更に好ましい。

この低表面張力を実現するには、該光学異方性層を形成する塗布液に、界面活性剤、またはフッ素化合物、特に、下記(1)のモノマーに相当する繰り返し単位および下記(2)のモノマーに相当する繰り返し単位を含むフルオロ脂肪族基含有共重合体等のフッ素系ポリマーを含有することが好ましい。

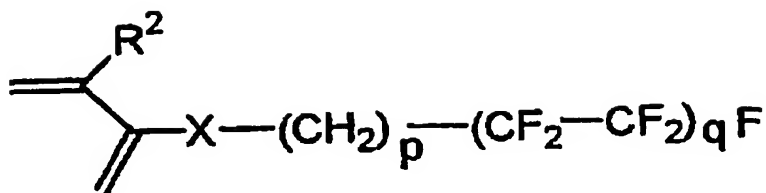
(1) 下記一般式[1]で表されるフルオロ脂肪族基含有モノマー

(2) ポリ(オキシアルキレン)アクリレートおよび/またはポリ(オキシアルキレン)メタクリレート

一般式[1]:

【0060】

【化7】



【0061】

前記一般式〔1〕において、 R^2 は水素原子またはメチル基を表し、 X は酸素原子、イオウ原子または $-\text{N}(\text{R}^3)-$ を表し、 p は1～6の整数、 q は2または3の整数を表す。 R^3 は水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。

【0062】

光学異方性層形成用塗布液中に添加する前記フッ素系ポリマーの重量平均分子量は、3000～100,000が好ましく、6,000～80,000がより好ましい。さらに、前記フッ素系ポリマーの添加量は、液晶化合物を主とする塗布組成物（溶媒を除いた塗布成分）に対して0.005～8質量%が好ましく、0.01～1質量%がより好ましく、0.05～0.5質量%がさらに好ましい。前記フッ素系ポリマーの添加量が0.005質量%未満では効果が不十分であり、また8質量%より多くなると、塗膜の乾燥が十分に行われなくなったり、光学フィルムとしての性能（例えばレターデーションの均一性、等）に悪影響を及ぼす。

【0063】

前記塗布液のラビング処理面への塗布は、公知の方法（例、ワイヤーバーコーティング法、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法）により実施することができる。塗布量は、光学異方性層の所望の厚みに基づいて適宜決定することができる。

【0064】

(3)の工程)

上記(3)の工程では、塗布された塗布液を乾燥すると同時にまたは乾燥した後に、液晶転移温度以上の温度で前記液晶化合物を配向させ、その配向を固定して光学異方性層を作製する。液晶化合物は、乾燥時の加熱によってもしくは乾燥後の加熱によって、所望の配向となる。乾燥温度は、塗布液に用いた溶媒の沸点ならびに支持体および配向膜の素材を考慮して決定することができる。液晶化合物の配向温度は、用いる液晶化合物の液晶相－固相転移温度に応じて決定することができる。液晶化合物として、ディスコティック液晶化合物を用いる場合は、配向温度は、70～300℃が好ましく、70～170℃がさらに好ましい。

また、液晶状態の粘度は、10cP乃至10000cPであることが好ましく、100cP乃至1000cPであることが更に好ましい。粘度が低すぎると、配向時の風の影響を受けやすく、連続生産のために、非常に高精度の風速／風向制御が必要となる。一方、粘度が高いと風の影響は受けにくい、液晶の配向が遅くなり、生産性が非常に悪化することとなる。

液晶層の粘度は、液晶化合物の分子構造によって適宜制御出来る。また、上述の添加剤（特にセルロース系のポリマー等）、およびゲル化剤等を適量使用することで所望の粘度に調整する方法が好ましく用いられる。

加熱は、所定の温度の温風を送風することによって、または所定の温度に維持された加熱室内を搬送することによって実施できる。このときの温風は、下式(1)に示すように、液晶化合物層に当たるラビング方向以外の風速を制御されることが好ましい。

数式(1)

$$0 < V < 5.0 \times 10^{-3} \times \eta$$

(式中、 V は液晶化合物表面の膜面風速 (m/sec)、 η は液晶化合物の配向温度での液晶化合物層の粘度 (cp))

【0065】

さらに、配向させた液晶化合物を、配向状態を維持して固定し、光学異方性層を形成する。液晶化合物の固定は、固相転移温度まで冷却することによって、または重合反応により実施することができるが、重合反応により行うのが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれる。光重合反応が好ましい。

光重合開始剤の例には、 α -カルボニル化合物 (米国特許 2367661号、同 2367670号の各明細書記載)、アシロインエーテル (米国特許 2448828号明細書記載)、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物 (米国特許 2722512号明細書記載)、多核キノン化合物 (米国特許 3046127号、同 2951758号の各明細書記載)、トリアリールイミダゾールダイマーと p -アミノフェニルケトンとの組み合わせ (米国特許 3549367号明細書記載)、アクリジンおよびフェナジン化合物 (特開昭 60-105667号公報、米国特許 4239850号明細書記載) およびオキサジアゾール化合物 (米国特許 4212970号明細書記載) が含まれる。

光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の 0.01~20質量%の範囲にあることが好ましく、0.5~5質量%の範囲にあることがさらに好ましい。

【0066】

液晶化合物の重合を進行させて固定するための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 $20mJ/cm^2 \sim 50J/cm^2$ の範囲にあることが好ましく、 $20 \sim 5000mJ/cm^2$ の範囲にあることがより好ましく、 $100 \sim 800mJ/cm^2$ の範囲にあることがさらに好ましい。また、光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。光照射は、光学異方性層形成用塗布液を塗布した支持体を、1以上の光源が上下および左右のいずれかの位置に配置された搬送路を通過させることによって実施することができる。

【0067】

上記(4)の工程に移行する前に、上記(3)の工程で作製した光学異方性層の上に、保護層を設けることもできる。例えば、あらかじめ作製した保護層用フィルムを、長尺状に作製された光学異方性層の表面に連続的にラミネートしてもよい。

【0068】

上記(4)の工程では、前記光学異方性層が形成された長尺状の積層体を巻き取る。巻き取りは、例えば、連続的に搬送される光学異方性層を有する支持体を、円筒状の芯に巻きつけることによって行ってもよい。

上記(4)の工程により得られる光学補償フィルムは、ロール形態であるので、大量に製造した場合にもその取り扱いが容易である。そのままの形態で保管・搬送できる。

【0069】

本発明の製造方法の各工程の諸条件、使用可能な装置等の詳細については、特開平 9-73081号公報に記載の諸条件、装置を適用することができる。

【0070】

[楕円偏光板]

本発明の楕円偏光板は、本発明のロール状光学補償フィルムの一部からなる光学補償フィルムと偏光膜とを有する。ロール状光学補償フィルムを、例えば、矩形状等の所望の形状に切断した後、偏光膜と貼り合せてもよいし、長尺状の偏光膜と貼り合せた後、所望の形状に切断することもできる。本発明においては、ロール状光学補償フィルムをロール状の長尺偏光膜と張り合わせた後 (すなわち、ロール to ロール)、所望の形状に切断して楕円偏光板を作製することが好ましい。

本発明の楕円偏光板は、偏光機能のみならず、優れた光学補償機能をも有し、しかも容易に液晶表示装置に組み込むことができる。また、前記光学補償フィルムを偏光膜の保護膜とした態様は、液晶表示装置の薄型化にも寄与する。

【0071】

以下、各部材に用いられる材料、作製方法等の具体例を説明する。

(偏光膜)

本発明の楕円偏光板に用いる偏光膜は、Optiva Inc.に代表される塗布型偏光膜、またはバインダーとヨウ素もしくは二色性色素とからなる偏光膜が好ましい。前記ヨウ素および二色性色素は、バインダー中で配向することで偏光性能を発現する。ヨウ素および二色性色素は、バインダー分子に沿って配向するか、もしくは二色性色素が液晶のような自己組織化により一方向に配向することが好ましい。現在市販の偏光膜は、延伸したポリマーを、浴槽中のヨウ素もしくは二色性色素の溶液に浸漬し、バインダー中にヨウ素、もしくは二色性色素をバインダー中に浸透させることで作製されるのが一般的である。また、市販の偏光膜は、ポリマー表面から4 μ m程度(両側合わせて8 μ m程度)にヨウ素もしくは二色性色素が分布しており、十分な偏光性能を得るためには、少なくとも10 μ mの厚みが必要である。浸透度は、ヨウ素もしくは二色性色素の溶液濃度、同浴槽の温度、同浸漬時間により制御することができる。

上記のように、バインダー厚みの下限は、10 μ mであることが好ましい。厚みの上限は、楕円偏光板を液晶表示装置に使用した場合に発生する光漏れ現象の観点からは、薄ければ薄い程よい。現在市販の楕円偏光板(約30 μ m)以下であることが好ましく、25 μ m以下が好ましく、20 μ m以下がさらに好ましい。20 μ m以下であると、光漏れ現象は、17インチの液晶表示装置で観察されなくなる。

【0072】

偏光膜のバインダーは架橋していてもよい。偏光膜のバインダーとして、それ自体架橋可能なポリマーを用いてもよい。官能基を有するポリマー、またはポリマーに官能基を導入して得られたポリマーに、光、熱あるいはpH変化を与えて、官能基を反応させてポリマー間を架橋させ、偏光膜を形成することができる。また、架橋剤によりポリマーに架橋構造を導入してもよい。反応活性の高い化合物である架橋剤を用いてバインダー間に架橋剤に由来する結合基を導入して、バインダー間を架橋することにより形成することができる。

架橋は一般に、架橋可能なポリマーまたはポリマーと架橋剤との混合物を含む塗布液を、透明支持体上に塗布した後、加熱することにより実施できる。最終商品の段階で耐久性が確保できればよい。架橋させる処理は、最終の楕円偏光板を得るまでのいずれの段階で行なってもよい。

【0073】

上記した様に、偏光膜のバインダーとしては、それ自体架橋可能なポリマーあるいは架橋剤により架橋されるポリマーのいずれも使用することができる。ポリマーの例には、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、ポリビニルトルエン、クロロスルホン化ポリエチレン、ニトロセルロース、塩素化ポリオレフィン(例、ポリ塩化ビニル)、ポリエステル、ポリイミド、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリプロピレン、ポリカーボネートおよびそれらのコポリマー(例、アクリル酸/メタクリル酸共重合体、スチレン/マレイニミド共重合体、スチレン/ビニルトルエン共重合体、酢酸ビニル/塩化ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体)が含まれる。シランカップリング剤をポリマーとして用いてもよい。水溶性ポリマー(例、ポリ(N-メチロールアクリルアミド)、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコール)が好ましく、ゼラチン、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールがさらに好ましく、ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールが最も好ましい。

【0074】

偏光膜のバインダーとして用いるポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールのケン化度は、70~100%が好ましく、80~100%がさらに好ましく、95~100%が最も好ましい。ポリビニルアルコールの重合度は、100~5000が好まし

い。

変性ポリビニルアルコールは、ポリビニルアルコールに対して、共重合変性、連鎖移動変性あるいはブロック重合変性により変性基を導入して得られる。共重合変性では変性基として、 COONa 、 $\text{Si}(\text{OH})_3$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Cl}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COO}$ 、 SO_3Na 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ を導入することができる。連鎖移動変性では、変性基として、 COONa 、 SH 、 $\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$ を導入することができる。変性ポリビニルアルコールの重合度は、100～3000が好ましい。変性ポリビニルアルコールについては、特開平8-338913号、同9-152509号および同9-316127号の各公報に記載がある。

ポリビニルアルコールおよび変性ポリビニルアルコールは、二種以上を併用してもよい。

【0075】

バインダーの架橋剤については、米国再発行特許23297号明細書に記載があり、本発明に用いることができる。また、ホウ素化合物（例、ホウ酸、硼砂）も、架橋剤として用いることができる。

バインダーの架橋剤は、多く添加すると、偏光膜の耐湿熱性を向上させることができる。ただし、バインダーに対して架橋剤を50質量%以上添加すると、ヨウ素、もしくは二色性色素の配向性が低下する。架橋剤の添加量は、バインダーに対して、0.1～20質量%が好ましく、0.5～15質量%がさらに好ましい。バインダーは、架橋反応が終了した後でも、反応しなかった架橋剤をある程度含んでいる。ただし、残存する架橋剤の量は、バインダー中に1.0質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。バインダー中に1.0質量%を超える量で架橋剤が含まれていると、耐久性に問題が生じる場合がある。すなわち、架橋剤の残留量が多い偏光膜を液晶表示装置に組み込み、長期使用、あるいは高温高湿の雰囲気下に長期間放置した場合に、偏光度の低下が生じることがある。

【0076】

前記二色性色素としては、アゾ系色素、スチルベン系色素、ピラズロン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノリン系色素、オキサジン系色素、チアジン系色素あるいはアントラキノン系色素が用いられる。二色性色素は、水溶性であることが好ましい。二色性色素は、親水性置換基（例、スルホ、アミノ、ヒドロキシル）を有することが好ましい。二色性色素の例には、C. I. ダイレクト・イエロー12、C. I. ダイレクト・オレンジ39、C. I. ダイレクト・オレンジ72、C. I. ダイレクト・レッド39、C. I. ダイレクト・レッド79、C. I. ダイレクト・レッド81、C. I. ダイレクト・レッド83、C. I. ダイレクト・レッド89、C. I. ダイレクト・バイオレット48、C. I. ダイレクト・ブルー67、C. I. ダイレクト・ブルー90、C. I. ダイレクト・グリーン59、C. I. アシッド・レッド37が含まれる。二色性色素については、特開平1-161202号、同1-172906号、同1-172907号、同1-183602号、同1-248105号、同1-265205号、同7-261024号の各公報に記載がある。

【0077】

二色性色素は、遊離酸、またはアルカリ金属塩、アンモニウム塩もしくはアミン塩等の塩として用いられる。二種類以上の二色性色素を配合することにより、各種の色相を有する偏光膜を製造することができる。偏光軸を直交させた時に黒色を呈する化合物（色素）を用いた偏光膜、あるいは黒色を呈するように各種の二色性分子を配合した偏光膜または楕円偏光板が、単板透過率および偏光率とも優れており好ましい。

【0078】

（偏光膜の製造）

偏光膜は、バインダーを偏光膜の長手方向（MD方向）に延伸した後に、ヨウ素、二色性染料で染色することが好ましい。

【0079】

延伸法の場合、延伸倍率は2.5～30.0倍が好ましく、3.0～10.0倍がさら

に好ましい。延伸は、空気中でのドライ延伸で実施できる。また、水に浸漬した状態でのウェット延伸を実施してもよい。ドライ延伸の延伸倍率は、2.5～5.0倍が好ましく、ウェット延伸の延伸倍率は、3.0～10.0倍が好ましい。延伸工程は、数回に分けて行ってもよい。数回に分けることによって、高倍率延伸でもより均一に延伸することができる。延伸前に、横あるいは縦に若干の延伸（幅方向の収縮を防止する程度）を行ってもよい。延伸は、二軸延伸におけるテンター延伸を左右異なる工程で行うことによって実施できる。上記二軸延伸は、通常のフィルム製膜において行われている延伸方法と同様である。

【0080】

偏光膜の両面には、保護フィルムを配置するのが好ましく、一方の面の保護フィルムとして、本発明のロール状光学補償フィルムの一部を用いるのが好ましい。例えば、保護フィルム／偏光膜／支持体／光学異方性層、保護フィルム／偏光膜／支持体／配向膜／光学異方性層の順に積層された積層体が好ましい。但し、この構成に限定されず、偏光膜と光学異方性層の表面側とを貼りあわせてもよい。貼り合せには接着剤を用いてもよく、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂（アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシル基、オキシアルキレン基による変性ポリビニルアルコールを含む）やホウ素化合物水溶液を接着剤として用いることができる。中でも、ポリビニルアルコール系樹脂が好ましい。

接着剤層の厚みは、乾燥後に0.01～10 μ mの範囲にあることが好ましく、0.05～5 μ mの範囲にあることが特に好ましい。

【0081】

また、本発明の楕円偏光板を液晶表示装置に用いる場合、視認側表面に反射防止層を設置するのが好ましく、該反射防止層を偏光膜の視認側の保護層と兼用してもよい。液晶表示装置の視角による色味変化抑制の観点から、反射防止層の内部ヘイズを50%以上にすることが好ましい。これら好ましい具体例としては、特開平2001-33783号公報、特開平2001-343646号公報、および特開平2002-328228号公報に記載がある。

【0082】

液晶表示装置のコントラスト比を高めるためには、偏光膜の透過率は高い方が好ましく、偏光度も高い方が好ましい。本発明の偏光膜の透過率は、波長550nmの光において、30～50%の範囲にあることが好ましく、35～50%の範囲にあることがさらに好ましく、40～50%の範囲にあることが最も好ましい。偏光度は、波長550nmの光において、90～100%の範囲にあることが好ましく、95～100%の範囲にあることがさらに好ましく、99～100%の範囲にあることが最も好ましい。

【0083】

[液晶表示装置]

本発明の光学補償フィルム、または該光学補償フィルムを用いた楕円偏光板は、複屈折モードの液晶表示装置、特にOCB方式液晶表示装置、HAN方式液晶表示装置、およびECB型反射型液晶表示装置等、光学補償フィルムが装着されないと黒／白表示が困難な液晶表示装置に有利に用いられる。

液晶表示装置の配置は、透過型の場合、液晶セルおよびその両側に配置された二枚の楕円偏光板からなり、液晶セルは二枚の電極基板の間に液晶を担持している。光学補償フィルムは、液晶セルと一方の楕円偏光板との間に一枚配置するか、あるいは液晶セルと双方の楕円偏光板との間に二枚配置する。

【0084】

OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に（対称的に）配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置であり、米国特許4583825号、同5410422号の各明細書に開示されている。棒状液晶分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB（Optically Compensatory Bend）液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向

モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。

【0085】

HANモードの液晶セルは、OCBモードの液晶セルを半分にしたような棒状液晶分子が液晶セルの上部でホメオトロピック配向し、下部でホモジニアス配向しており、全体としてはハイブリット配向した配向様式であり、反射型液晶表示装置に好ましく適用される。

ECBモードの液晶セルは、棒状液晶分子を液晶セルの上部と下部で実質的に同じ方向に配向させる水平配向モードの液晶セルを用いた、最も古くから知られている構成の液晶表示装置である。

【実施例】

【0086】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、割合、操作などは本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

【0087】

[実施例1]

(支持体の作製)

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

＜セルロースアセテート溶液組成＞

酢化度 60.9% のセルロースアセテート	100 質量部
トリフェニルホスフェート (可塑剤)	7.8 質量部
ビスフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)	3.9 質量部
メチレンクロライド (第1溶媒)	300 質量部
メタノール (第2溶媒)	45 質量部
染料	
(住化ファインケム (株) 製 360FP)	0.0009 重量部

【0088】

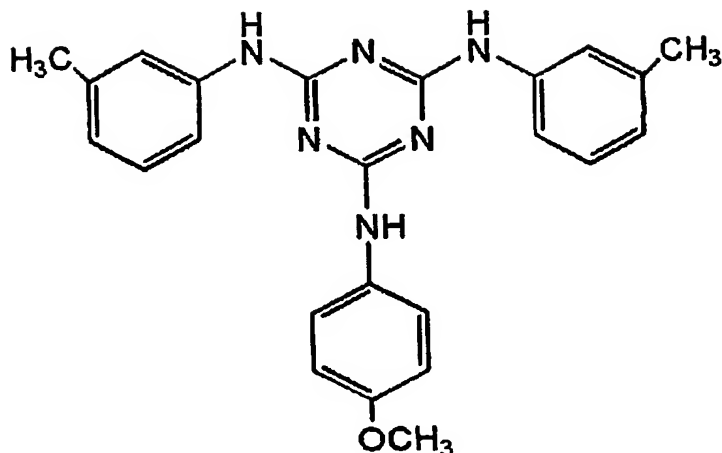
別のミキシングタンクに、下記のレターデーション上昇剤 16 質量部、メチレンクロライド 80 質量部およびメタノール 20 質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。

上記組成のセルロースアセテート溶液 464 質量部にレターデーション上昇剤溶液 36 質量部、およびシリカ微粒子 (アイロジル製 R972) 1.1 重量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート 100 質量部に対して、5.0 質量部であった。また、シリカ微粒子の添加量は、セルロースアセテート 100 質量部に対して、0.15 質量部であった。

【0089】

レターデーション上昇剤:

【化8】



【0090】

得られたドープを、幅2mで長さ65mの長さのバンドを有する流延機を用いて流延した。バンド上での膜面温度が40℃となつてから、1分乾燥し、剥ぎ取った後、140℃の乾燥風で、テンターを用いて幅方向に28%延伸した。この後、135℃の乾燥風で20分間乾燥し、残留溶剂量が0.3質量%の支持体(PK-1)を製造した。

得られた支持体(PK-1)の幅は1340mmであり、厚さは92μmであった。エリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長590nmにおけるレターデーション値(R_e)を測定したところ、38nmであった。また、波長590nmにおけるレターデーション値(R_{t h})を測定したところ、175nmであった。

作製した支持体(PK-1)のバンド面側に、1.0Nの水酸化カリウム溶液(溶媒:水/イソプロピルアルコール/プロピレングリコール=69.2重量部/15重量部/15.8重量部)を10cc/m²塗布し、約40℃の状態では30秒間保持した後、アルカリ液を掻き取り、純水で水洗し、エアナイフで水滴を削除した。その後、100℃で15秒間乾燥した。このPK-1の純水に対する接触角を求めたところ、42°であった。

【0091】

(配向膜の作製)

このPK-1上(アルカリ処理面)に、下記の組成の配向膜塗布液を#16のワイヤーバーコーターで28ml/m²塗布した。60℃の温風で60秒、さらに90℃の温風で150秒乾燥し、配向膜を作製した。

<配向膜塗布液組成>

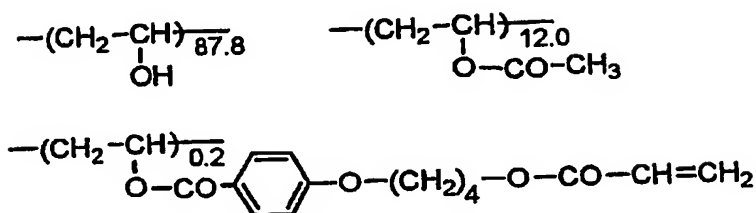
下記の変性ポリビニルアルコール	10質量部
水	371質量部
メタノール	119質量部
グルタルアルデヒド(架橋剤)	0.5質量部
クエン酸エステル(三協化学製 AS3)	0.35質量部

【0092】

変性ポリビニルアルコール:

【化9】

変性ポリビニルアルコール



【0093】

(ラビング処理)

P K-1を長手方向に速度20m/分で搬送し、長手方向に対して45°にラビング処理されるようにラビングロール(300mm直径)を設定し、650rpmで回転させて、P K-1の配向膜設置表面にラビング処理を施した。ラビングロールとP K-1の接触長さは、18mmとなるように設定した。

【0094】

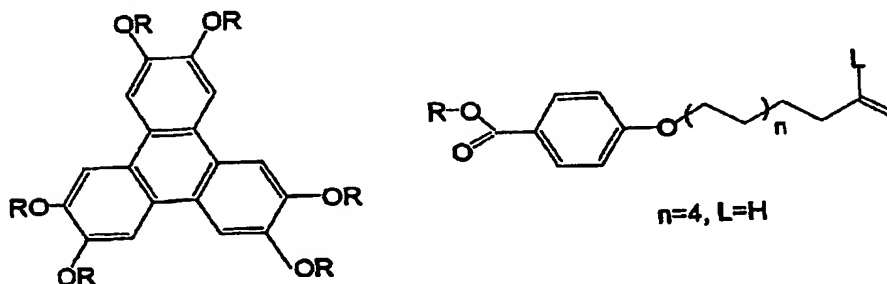
(光学異方性層の形成)

配向膜上に、下記のディスコティック液晶性化合物41.01Kg、エチレンオキシド変成トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製)4.06Kg、セルロースアセテートブチレート(CAB531-1、イーストマンケミカル社製)0.45Kg、光重合開始剤(イルガキュアー907、チバガイギー社製)1.35Kg、増感剤(カヤキュアーDET X、日本化薬(株)製)0.45Kgを102Kgのメチルエチルケトンに溶解した塗布液に、フルオロ脂肪族基含有共重合体(メガファックF780 大日本インキ(株)製)を0.1Kgを加え、#3.0のワイヤーバーを391回転でフィルムの搬送方向と同じ方向に回転させて、20m/分で搬送されているP K-1の配向膜面に連続的に塗布した。

【0095】

【化10】

ディスコティック液晶化合物



【0096】

室温から100℃に連続的に加温する工程で、溶媒を乾燥させ、その後、130℃の乾燥ゾーンでディスコティック液晶化合物層の膜面風速がフィルムの搬送方向に平行に2.5m/secとなるように、約90秒間加熱し、ディスコティック液晶化合物を配向させた。次に、80℃の乾燥ゾーンに搬送させて、フィルムの表面温度が約100℃の状態、紫外線照射装置(紫外線ランプ:出力160W/cm、発光長1.6m)により、照度600mWの紫外線を4秒間照射し、架橋反応を進行させて、ディスコティック液晶化合物をその配向に固定した。その後、室温まで放冷し、円筒状に巻き取ってロール状の形態

にした。このようにして、ロール状光学補償フィルム(KH-1)を作製した。

ディスコティック液晶化合物層の膜面温度は、127℃であり、この温度での該層の粘度は、695cpであった。粘度は該層と同じ組成比の液晶層(溶媒は除く)を加熱型のE型粘度系で測定した。

作製したロール状光学補償フィルム(KH-1)の一部を切り取り、サンプルとして用いて、光学特性を測定した。波長546nmで測定した光学異方性層のReレターデーション値は、Re(0)が30.5nm、Re(40)が44.5nm、Re(-40)が107.5nmであった。

また、光学異方性層中のディスコティック液晶化合物の円盤面と支持体面との角度(傾斜角)は、層の深さ方向で連続的に変化し、平均で32°であった。さらに、サンプルから光学異方性層のみを剥離し、光学異方性層の分子対称軸の平均方向を測定したところ、光学補償フィルム(KH-1)の長手方向に対して、45°となっていた。

また、液晶化合物層の配向性を1対の偏光子(グラントンプソンプリズム)間で測定した。各光学要素の配置は、出射光側から観察して、入射側偏光板の透過軸を90°、透明支持体の遅相軸を20°、液晶化合物層の分子対称軸を155°に配置し、出射光側の偏光子を182度とした時に、透過率は最小となり、0.0033となった。

更に、偏光板をクロスニコル配置とし、得られた光学補償フィルムのムラを観察したところ、正面、および法線から60°まで傾けた方向から見ても、ムラは検出されなかった。

【0097】

[実施例2]

(支持体の作製)

実施例1で作製したセルロースアセテート溶液に、実施例1で作製したレターデーション上昇剤溶液を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、7.5質量部であった。

【0098】

得られたドープを、実施例1と同様にバンド流延機を用いて流延し、延伸倍率を20%とする以外は、実施例1と同様にして、残留溶剂量が0.3質量%の支持体(PK-2)を製造した。

得られたポリマー基材(PK-2)の幅は1500mmであり、厚さは、95μmであった。エリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長590nmにおけるレターデーション値(Re)を測定したところ、35nmであった。また、波長590nmにおけるレターデーション値(Rth)を測定したところ、200nmであった。

支持体(PK-2)を、2.0Nの水酸化カリウム溶液(25℃)に2分間浸漬した後、硫酸で中和し、純水で水洗、乾燥した。PK-2の表面エネルギーを接触角法により求めたところ、63mN/mであった。

【0099】

(配向膜の形成)

作製したPK-2上に、下記の組成の塗布液を#16のワイヤーバーコーターで28ml/m²塗布した。60℃の温風で60秒、さらに90℃の温風で150秒乾燥した。

<配向膜塗布液組成>

実施例1の変性ポリビニルアルコール	10質量部
水	371質量部
メタノール	119質量部
グルタルアルデヒド(架橋剤)	0.5質量部

【0100】

PK-2を長手方向に速度20m/分で搬送し、長手方向に対してラビング方向が45°になるように設定したラビングロール(300mm直径)を450rpmで回転させて、PK-2の配向膜設置表面にラビング処理を施した。

【0101】

(光学異方性層の形成)

配向膜上に、実施例1のディスコティック液晶性化合物41.01Kg、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製)4.06Kg、セルロースアセテートブチレート(CAB531-1、イーストマンケミカル社製)0.68Kg、光重合開始剤(イルガキュアー907、チバガイギー社製)1.35Kg、増感剤(カヤキュアーDETX、日本化薬(株)製)0.45Kg、クエン酸エステル0.45Kg(三協化学製AS3)を、98Kgのメチルエチルケトンに溶解した塗布液に、フルオロ脂肪族基含有共重合体(メガファックF780、大日本インキ(株)製)を0.1Kgを加え、#3.4のワイヤーバーを391回転でフィルム of 搬送方向と同じ方向に回転させて、20m/分で搬送されているPK-2の配向膜面に連続的に塗布した。

【0102】

室温から100℃に連続的に加温する工程で、溶媒を乾燥させ、その後、135℃の乾燥ゾーンでディスコティック液晶性化合物層の膜面風速がフィルムの搬送方向に1.5m/secとなるように約90秒間加熱し、ディスコティック液晶性化合物を配向させた。次に、80℃の乾燥ゾーンに搬送させて、フィルムの表面温度が約100℃の状態、紫外線照射装置(紫外線ランプ:出力160W/cm、発光長1.6m)により、照度600mWの紫外線を4秒間照射し、架橋反応を進行させ、ディスコティック液晶化合物をその配向に固定した。その後、室温まで放冷し、円筒状に巻き取ってロール状の形態にした。このようにして、ロール状光学補償フィルム(KH-2)を作製した。

ディスコティック液晶化合物層の膜面温度は、131℃であり、この温度での該層の粘度は600cpであった。粘度は該層と同じ組成比の液晶層(溶媒は除く)を加熱型のE型粘度系で測定した。

作製したロール状光学補償フィルム(KH-2)の一部を切り取り、サンプルとして用いて、光学特性を測定した。

波長546nmで測定した光学異方性層のReレターデーション値は、Re(0)が34.3nm、Re(40)が51.2nm、Re(-40)が120.5nmであった。

また、光学異方性層中のディスコティック液晶化合物の円盤面と支持体面と角度(傾斜角)は、層の深さ方向で連続的に変化し、平均で33°であった。さらに、サンプルから光学異方性層のみを剥離し、光学異方性層の分子対称軸の平均方向を測定したところ、光学補償フィルム(KH-2)の長手方向に対して、45.5°となっていた。

また、液晶化合物層の配向性を1対の偏光子(グラントンプソンプリズム)間で測定した。各光学要素の配置は、出射光側から観察して、入射側偏光板の透過軸を90°、透明支持体の遅相軸を20°、液晶化合物層の分子対称軸を155°に配置し、出射光側の偏光子を181度とした時に、透過率は最小となり、0.0029となった。

偏光板をクロスニコル配置とし、得られた光学補償フィルムのムラを観察したところ、正面、および法線から60°まで傾けた方向から見ても、ムラは検出されなかった。

【0103】

[比較例1]

(支持体の作製)

下記の組成物をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

<セルロースアセテート溶液組成>

酢化度60.9%のセルロースアセテート	100質量部
トリフェニルホスフェート(可塑剤)	7.8質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート(可塑剤)	3.9質量部
メチレンクロライド(第1溶媒)	300質量部
メタノール(第2溶媒)	45質量部

【0104】

別のミキシングタンクに、実施例1で用いたレターデーション上昇剤16質量部、メチレンクロライド80質量部およびメタノール20質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション上昇剤溶液を調製した。

上記組成のセルロースアセテート溶液479質量部にレターデーション上昇剤溶液21質量部、およびシリカ微粒子（アイロジル製 R972）1.1重量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション上昇剤の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、3.0質量部であった。また、シリカ微粒子の添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、0.15質量部であった。

【0105】

得られたドープを、幅2mで長さ65mの長さのバンドを有する流延機を用いて流延した。バンド上での膜面温度が40℃となつてから、1分乾燥し、剥ぎ取った後、140℃の乾燥風で、テンターを用いて幅方向に2%延伸した。この後、135℃の乾燥風で20分間乾燥し、残留溶剂量が0.3質量%の支持体（PK-H1）を製造した。

得られた支持体（PK-H1）の幅は1340mmであり、厚さは65μmであった。エリプソメーター（M-150、日本分光（株）製）を用いて、波長590nmにおけるレターデーション値（Re）を測定したところ、10nm（長手方向に遅相軸）であった。また、波長590nmにおけるレターデーション値（Rth）を測定したところ、79nmであった。

作製した支持体（PK-H1）のバンド面側に、1.0Nの水酸化カリウム溶液（溶媒：水／イソプロピルアルコール／プロピレングリコール＝69.2重量部／15重量部／15.8重量部）を10cc/m²塗布し、約40℃の状態です30秒間保持した後、アルカリ液を掻き取り、純水で水洗し、エアナイフで水滴を削除した。その後、100℃です15秒間乾燥した。このPK-H1の純水に対する接触角を求めたところ、32°であった。

（配向膜の形成）

作製したPK-H1上に、下記の組成の塗布液を#16のワイヤーバーコーターで28ml/m²塗布した。60℃の温風です60秒、さらに90℃の温風です150秒乾燥した。

＜配向膜塗布液組成＞

実施例1の変性ポリビニルアルコール	10質量部
水	371質量部
メタノール	119質量部
グルタルアルデヒド（架橋剤）	0.5質量部

【0106】

PK-H1を長手方向に速度24m/分で搬送し、長手方向に対してラビング方向が45°になるように設定したラビングロール（300mm直径）を450rpmで回転させて、PK-H1の配向膜設置表面にラビング処理を施した。

（光学異方性層の形成）

比較例1で作製した配向膜上に、実施例1のディスコティック液晶性化合物41.01Kg、エチレンオキサイド変成トリメチロールプロパントリアクリレート（V#360、大阪有機化学（株）製）4.06Kg、セルロースアセテートブチレート（CAB551-0.2、イーストマンケミカル社製）0.9Kg、セルロースアセテートブチレート（CAB531-1、イーストマンケミカル社製）0.23Kg、光重合開始剤（イルガキュアー907、チバガイギー社製）1.35Kg、増感剤（カヤキュアーDET X、日本化薬（株）製）0.45Kgを、102Kgのメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、#2.7のワイヤーバーを391回転でフィルムの搬送方向と同じ方向に回転させて、24m/分で搬送されているPK-H1の配向膜面に連続的に塗布した。

【0107】

室温から100℃に連続的に加温する工程で、溶媒を乾燥させ、その後、135℃の乾燥ゾーンでディスコティック液晶性化合物層にあたる風速がフィルムの搬送方向に平行に5.3m/secとなるように約60秒間加熱し、ディスコティック液晶性化合物を配向

させた。次に、80℃の乾燥ゾーンに搬送させて、フィルムの表面温度が約100℃の状態、紫外線照射装置（紫外線ランプ：出力160W/cm、発光長1.6m）により、照度600mWの紫外線を4秒間照射し、架橋反応を進行させ、ディスコティック液晶化合物をその配向に固定した。その後、室温まで放冷し、円筒状に巻き取ってロール状の形態にした。このようにして、ロール状光学補償フィルム（KH-H1）を作製した。

ディスコティック液晶化合物層の膜面温度は、133℃であり、この温度での該層の粘度は700cpであった。粘度は該層と同じ組成比の液晶層（溶媒は除く）を加熱型のE型粘度系で測定した。

得られたロール状光学補償フィルムの一部を切り取ってサンプルとして、光学特性を測定した。波長546nmで測定した光学異方性層のReレターデーション値はRe(0)が20nm、Re(40)が32.5nm、Re(-40)が83.5nmであった。

また、光学異方性層中のディスコティック液晶化合物の円盤面と透明支持体面との角度（傾斜角）は平均で37°であった。

さらに、サンプルから光学異方性層のみを剥離し、光学異方性層の分子対称軸の平均方向を測定したところ、光学補償フィルム（KH-H1）の長手方向に対して、40°となっていた。

また、液晶化合物層の配向性を1対の偏光子（グラントンプソンプリズム）間で測定した。各光学要素の配置は、出射光側から観察して、入射側偏光板の透過軸を90°、透明支持体の遅相軸を20°、液晶化合物層の分子対称軸を155°に配置し、出射光側の偏光子を185度とした時に、透過率は最小となり、0.0038となった。

【0108】

[実施例3]

（偏光膜（HF-1）の作製）

平均重合度1700、ケン化度99.5mol%のPVAフィルム（厚み80μm、幅2500mm）を40℃の温水中で8倍に縦一軸延伸し、そのままヨウ素0.2g/l、ヨウ化カリウム60g/lの水溶液中に30℃にて5分間浸漬し、次いでホウ酸100g/l、ヨウ化カリウム30g/lの水溶液中に浸漬した。このときフィルム幅1300mm、厚みは17μmであった。

さらにこのフィルムを水洗層にて20℃、10秒間浸漬した後、ヨウ素0.1g/l、ヨウ化カリウム20g/lの水溶液中に30℃にて15秒間浸漬し、このフィルムを室温にて24時間乾燥してヨウ素系偏光膜（HF-1）を得た。

【0109】

（楕円偏光板の作製）

ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、KH-1（光学補償フィルム）を支持体（PK-1）面で偏光膜（HF-1）の片側に貼り付けた。また、厚さ80μmのトリアセチルセルロースフィルム（TD-80U：富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。

偏光膜の長手方向と支持体（PK-1）の長手方向、更には、市販のトリアセチルセルロースフィルムの長手方向とが全て平行になるように配置した。このようにして楕円偏光板（HB-1F）を作製した。

【0110】

また、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、KH-1（光学補償フィルム）を支持体（PK-1）面で偏光膜（HF-1）の片側に貼り付けた。また、反射防止機能付きフィルム（富士フィルム CV クリアビューUA：富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。

偏光膜の長手方向と支持体（PK-1）の長手方向、更には、市販のトリアセチルセルロースフィルムの長手方向とが全て平行になるように配置した。このようにして楕円偏光板（HB-1B）を作製した。

【0111】

[実施例4]

(楕円偏光板の作製)

ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、KH-2（光学補償フィルム）を支持体（PK-2）面で偏光膜（HF-1）の片側に貼り付けた。また、厚さ80 μ mのトリアセチルセルロースフィルム（TD-80U：富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。

偏光膜の長手方向と支持体（PK-2）の長手方向、更には、市販のトリアセチルセルロースフィルムの長手方向とが全て平行になるように配置した。このようにして楕円偏光板（HB-2）を作製した。

【0112】

[比較例2]

(楕円偏光板の作製)

KH-H1（光学補償フィルム）を用いた以外は、実施例4と同様にして、楕円偏光板（HB-H1）を作製した。

【0113】

[実施例5]

(ベンド配向液晶セルの作製)

ITO電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを4.5 μ mに設定した。セルギャップに Δn が0.1396の液晶性化合物（ZLI1132、メルク社製）を注入し、ベンド配向液晶セルを作製した。液晶セルの大きさは20インチであった。

作製したベンド配向セルを挟むように、実施例3で作製した楕円偏光板HB-1B、及びHB-1Fを貼り付けた。楕円偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。

【0114】

液晶セルに55Hzの矩形波電圧を印加した。白表示2V、黒表示5Vのノーマリーホワイトモードとした。透過率の比（白表示／黒表示）をコントラスト比として、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。また、正面コントラスト（CR：白表示の輝度／黒表示の輝度）を求めた。

結果を表1に示す。

【0115】

【表1】

	正面コントラスト	視野角（コントラスト>10）	
		上／下	左／右
実施例5	480	80°／80°	80°／80°

【0116】

(パネルでのムラ評価)

実施例5の液晶表示装置を全面中間調に調整し、ムラを評価した。どの方向から見てもムラは観察されなかった。

【0117】

[実施例6]

(ベンド配向液晶セルの作製)

ITO電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング

処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップを $6\mu\text{m}$ に設定した。セルギャップに Δn が0.1396の液晶性化合物(ZLI1132、メルク社製)を注入し、ベンド配向液晶セルを作製した。液晶セルの大きさは20インチであった。

作製したベンド配向セルを挟むように、実施例4で作製した楕円偏光板(HB-2)を二枚貼り付けた。楕円偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。

液晶セルに55Hzの矩形波電圧を印加した。白表示2V、黒表示6Vのノーマリーホワイトモードとした。透過率の比(白表示/黒表示)をコントラスト比として、測定機(EZ-Contrast160D、ELDIM社製)を用いて、黒表示(L1)から白表示(L8)までの8段階で視野角を測定した。測定した。

また同様の方法で、比較例2で作製した楕円偏光板(HB-H1)を貼り付けた液晶表示装置(比較例3)を作製し、視野角の測定を行った。

結果を表2に示す。

【0118】

【表2】

	正面コントラスト	視野角 (コントラスト>10)	
		上/下	左/右
実施例6	530	80° / 80°	80° / 80°
比較例3	450	60° / 60°	70° / 65°

【0119】

(パネルでのムラ評価)

実施例6および比較例3の液晶表示装置を全面中間調に調整し、ムラを評価した。実施例6はどの方向から見てもムラは観察されなかったが、比較例3では、上視野55°以上、下視野60°以上の反転域で格子状にムラが検出された。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】

応答速度が早く動画適性のある OCB 及び HAN 方式液晶表示装置に対して優れた光学補償機能を有する光学補償フィルムを提供すること、並びにこれを用いた楕円偏光板、OCB 及び HAN 方式液晶表示装置を提供すること。

【解決手段】

ロール状の長尺光学補償フィルムであって、該光学補償フィルムの波長 546 nm における $Re(0^\circ)$ 、 $Re(40^\circ)$ 、 $Re(-40^\circ)$ の値がそれぞれ $30 \pm 10 \text{ nm}$ 、 $50 \pm 10 \text{ nm}$ 、 $115 \pm 10 \text{ nm}$ の範囲にある光学補償フィルム。

ここで $Re(0^\circ)$ 、 $Re(40^\circ)$ 、 $Re(-40^\circ)$ は、該光学補償フィルムの長手方向に対して、面内屈折率が小さくなる方向に 45° となる方向と法線を含む平面内で、法線方向、法線から該 45° の方向に 40° 傾いた方向、法線から逆に 40° 傾いた方向から測定した該光学補償フィルムのレタデーション値を表す。

【選択図】 なし

特願 2003-419074

出願人履歴情報

識別番号

[000005201]

1. 変更新月日

1990年 8月14日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社